

Luftqualitätsüberwachung in Niedersachsen

Methodenvergleich zwischen NO₂- Passivsammler und NO₂-Referenzmessverfahren im Jahr 2012

Zentrale Unterstützungsstelle Luftreinhaltung,
Lärm und Gefahrstoffe - ZUS LLG



Festlegung der Kalibrierfunktion der PALMES-Passivsammler zur Stickstoffdioxid-Bestimmung für das Jahr 2012

Kontext:

In der ZUS LLG werden seit etwa vier Jahren NO₂-Passivsammler (PALMES) zusätzlich zur aktiven Bestimmung mittels Chemilumineszenz-Messgeräte zur Ermittlung der jährlichen mittleren NO₂-Konzentration eingesetzt. Dabei werden die Sammler in der Regel jeweils für etwa 14 Tage exponiert. Im Jahr 2012 konnten an den Verkehrsmessstationen in Braunschweig, Hannover und Osnabrück sowie an der vorstädtischen Hintergrundstation Emden insgesamt 80 Messdatenpaare zum Vergleich mit dem Chemilumineszenz-Referenzmessverfahren ausgewertet werden (Halbmonatsproben in Braunschweig, Hannover und Osnabrück, Monatsproben in Emden). Ziel dieser Vergleichsmessungen war es, festzustellen, in wieweit die Messverfahren zu gleichwertigen Ergebnissen führen. Sollten Unterschiede auftreten, wäre zu prüfen, ob und in welchem Umfang eine nachträgliche Kalibrierung der Passivsammler durchgeführt werden kann.

Zur Einordnung der NO₂-Passivsammler-Messungen wurden die orts- und zeitgleichen Messergebnisse an den LÜN-Stationen in Anlehnung an die Luftqualitätsrichtlinie 2008/50/EG hinsichtlich der Datenqualitätsziele Datenverfügbarkeit und Messunsicherheit bewertet.

Datenverfügbarkeit:

Im Kalenderjahr 2012 fehlen in Hannover lediglich zwei Messwertpaare, während an den übrigen Standorten keine Ausfälle bei den Vergleichsmessungen zu verzeichnen waren. Mit zusätzlich zwei statistisch ermittelten Ausreißern beträgt die Datenverfügbarkeit bei den Vergleichsmessungen somit 95 %. Die Ursachen für Datenverluste lagen zum einen in unvollständigen Datenpaaren und zum anderen in mutmaßlichen Messfehlern, die u. a. in der Handhabung der Passivsammler bzw. durch Störungen des Messbetriebes begründet sein können. Bei der vorliegenden Auswertung wurden die auffälligen Messdaten nicht berücksichtigt.

Messunsicherheit / Kalibrierfunktion:

Mit NO₂-Passivsammler-Messungen wird auf Basis der Rohdaten gegenüber der Chemilumineszenz als Referenzmessverfahren eine erw. Messunsicherheit von etwa 23 % in Bezug auf den Grenzwert (40 µg/m³) erreicht (s.u. Pkt. A).

Als Standardmessunsicherheit des Referenzmessverfahrens wurde bei den Berechnungen 0 µg/m³ für die between-sampler-uncertainty angesetzt. Da eine between-sampler-uncertainty der Referenzgeräte größer 0 µg/m³ zugunsten der Messunsicherheit der Kandidatenmethode in die Berechnung eingehen würde, stellt die hier vorgenommene Abschätzung für die erweiterte Messunsicherheit eine worst-case-Abschätzung dar.

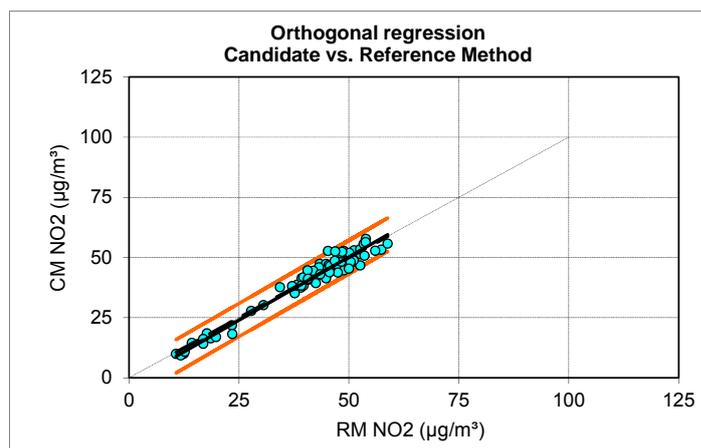
Die mittels orthogonale Regression ermittelte Kalibrierfunktion beträgt: **$x = 0,911y$**

Nach Anwendung dieser Kalibrierfunktion reduziert sich die erweiterte Messunsicherheit der NO₂-Passivsammler-Messungen für Werte der Halbmonats-/ Monatsproben, bezogen auf 40 µg/m³, auf etwa 13 % in Bezug auf das Referenzmessverfahren (s.u., Pkt B.). Mit den kalibrierten Messwerten nähert sich die Regressionsgerade in etwa der Funktion $y=x$ an, womit eine Gleichwertigkeit der kalibrierten Passivsammlerwerte mit dem Referenzmessverfahren (Chemilumineszenz) erreicht wird.

RAW DATA		
Regression	0,865y + 2,247	
Regression (i=0)	0,911y	
N	80	n
Outliers	1	n
Outliers	1%	%
Mean CM	44,9	µg/m ³
Mean RM	41,1	µg/m ³
Number of RM > 0.5LV	70	n
Number of RM > LV	54	n
REGRESSION RESULTS (RAW)		
Slope b	1,155	significant
Uncertainty of b	0,027	
Intercept a	-2,597	significant
Uncertainty of a	1,153	
r ²	0,957	
Slope b forced trough origin	1,097	significant
Uncertainty of b (forced)	0,0075	
EQUIVALENCE TEST (RAW)		
Uncertainty of calibration	1,58	µg/m ³
Uncertainty of calibration (forced)	0,30	µg/m ³
Random term	2,87	µg/m ³
Additional uncertainty (optional)	0,00	µg/m ³
Bias at LV	3,62	µg/m ³
Combined uncertainty	4,62	µg/m ³
Expanded relative uncertainty	23,1%	fail
Ref sampler uncertainty	0,00	µg/m ³
Limit value	40	µg/m ³

A) Rohdaten

Kalibrierte Daten		
Regression	0,952y + 2,168	
Regression (i=0)	1,001y	
N	80	n
Outliers	1	n
Outliers	1%	%
Mean CM	40,9	µg/m ³
Mean RM	41,1	µg/m ³
Number of RM > 0.5LV	70	n
Number of RM > LV	54	n
REGRESSION RESULTS (RAW)		
Slope b	1,050	significant
Uncertainty of b	0,025	
Intercept a	-2,278	significant
Uncertainty of a	1,051	
r ²	0,957	
Slope b forced trough origin	0,999	significant
Uncertainty of b (forced)	0,0068	
EQUIVALENCE TEST (RAW)		
Uncertainty of calibration	1,44	µg/m ³
Uncertainty of calibration (forced)	0,27	µg/m ³
Random term	2,62	µg/m ³
Additional uncertainty (optional)	0,00	µg/m ³
Bias at LV	-0,26	µg/m ³
Combined uncertainty	2,63	µg/m ³
Expanded relative uncertainty	13,1%	pass
Ref sampler uncertainty	0,00	µg/m ³
Limit value	40	µg/m ³



B) Kalibrierte Daten:
(x = 0,911y)

Damit halten bereits die Halbmonats-/ Monatswerte das Datenqualitätsziel für die erweiterte Messunsicherheit von 15 % für ortsfeste Messungen ein. **Werden Halbmonats- bzw. Monatsergebnisse zu einem Jahresmittelwert zusammengefasst, wird der zufällige Beitrag zur Messunsicherheit des Jahresmittelwertes stark reduziert. Aus diesem Grund wird das Qualitätsziel der erweiterten Messunsicherheit von 15 % für ortsfeste Messungen mit Passivsammlern in Bezug auf den Jahresmittelwert sicher eingehalten.**

(Anmerkung: Aufgrund der noch nicht ausreichenden Datenmenge wird auf die explizite Berechnung der Messunsicherheit für den Jahresmittelwert an dieser Stelle noch verzichtet)

RM (x,1)	RM (x,2) (required)	CM (y)	Date (optional)	Meta information (optional)				
RM(1)	RM(2)	CM	Date-Start	Study	Site	Type	Orientation	Something
40,8		47,3	03.01.2012		OKVT	Verkehr		
45,3		57,8	17.01.2012		OKVT	Verkehr		
51,0		52,7	02.02.2012		OKVT	Verkehr		
49,3		53,2	16.02.2012		OKVT	Verkehr		
51,6		56,8	02.03.2012		OKVT	Verkehr		
51,2		58,1	19.03.2012		OKVT	Verkehr		
47,1		48,7	03.04.2012		OKVT	Verkehr		
51,2		54,2	18.04.2012		OKVT	Verkehr		
48,9		57,8	04.05.2012		OKVT	Verkehr		
39,1		41,1	16.05.2012		OKVT	Verkehr		
46,1		50,5	01.06.2012		OKVT	Verkehr		
42,5		48,6	18.06.2012		OKVT	Verkehr		
45,0		47,0	03.07.2012		OKVT	Verkehr		
47,6		49,8	18.07.2012		OKVT	Verkehr		
52,7		56,4	20.08.2012		OKVT	Verkehr		
57,4		58,4	04.09.2012		OKVT	Verkehr		
52,6		58,6	18.09.2012		OKVT	Verkehr		
48,9		49,0	02.10.2012		OKVT	Verkehr		
50,1		57,0	18.10.2012		OKVT	Verkehr		
52,6		51,3	02.11.2012		OKVT	Verkehr		
53,6		55,7	19.11.2012		OKVT	Verkehr		
58,8		61,1	04.12.2012		OKVT	Verkehr		
37,7		38,6	18.12.2012		OKVT	Verkehr		
34,3		41,3	29.12.2011		BGVT	Verkehr		
45,1		49,9	16.01.2012		BGVT	Verkehr		
51,1		53,6	30.01.2012		BGVT	Verkehr		
42,6		45,9	14.02.2012		BGVT	Verkehr		
41,9		48,2	28.02.2012		BGVT	Verkehr		
53,4		61,1	15.03.2012		BGVT	Verkehr		
39,2		43,1	29.03.2012		BGVT	Verkehr		
43,3		48,3	16.04.2012		BGVT	Verkehr		
43,4		51,9	02.05.2012		BGVT	Verkehr		
30,6		33,1	15.05.2012		BGVT	Verkehr		
44,8		52,0	29.05.2012		BGVT	Verkehr		
38,2		42,2	14.06.2012		BGVT	Verkehr		
38,2		42,0	28.06.2012		BGVT	Verkehr		
42,6		48,0	16.07.2012		BGVT	Verkehr		
38,3		42,5	30.07.2012		BGVT	Verkehr		
48,3		52,9	15.08.2012		BGVT	Verkehr		
56,0		58,0	30.08.2012		BGVT	Verkehr		
45,4		51,4	13.09.2012		BGVT	Verkehr		
44,9		49,2	27.09.2012		BGVT	Verkehr		
47,5		48,0	15.10.2012		BGVT	Verkehr		
48,3		56,8	30.10.2012		BGVT	Verkehr		
50,4		52,9	15.11.2012		BGVT	Verkehr		
48,5		57,4	28.11.2012		BGVT	Verkehr		
39,7		42,0	13.12.2012		BGVT	Verkehr		
27,8		30,4	29.12.2011		HRVS	Verkehr		
46,9		57,6	16.01.2012		HRVS	Verkehr		
53,8		63,4	30.01.2012		HRVS	Verkehr		
43,2		50,3	28.02.2012		HRVS	Verkehr		
53,8		61,9	15.03.2012		HRVS	Verkehr		
39,3		45,4	29.03.2012		HRVS	Verkehr		
41,9		48,764511	16.04.2012		HRVS	Verkehr		
39,7		45,780705	02.05.2012		HRVS	Verkehr		
44,8		45,344219	15.05.2012		HRVS	Verkehr		
45,7		49,495854	29.05.2012		HRVS	Verkehr		
40,6		48,966323	14.06.2012		HRVS	Verkehr		
37,1		41,748451	28.06.2012		HRVS	Verkehr		
42,5		43,2	16.07.2012		HRVS	Verkehr		

40,7	44,629646	30.07.2012	HRVS	Verkehr
45,7	50,959053	15.08.2012	HRVS	Verkehr
46,8	53,302414	30.08.2012	HRVS	Verkehr
40,7	45,132217	13.09.2012	HRVS	Verkehr
39,2	42,016836	27.09.2012	HRVS	Verkehr
43,5	47,162595	15.10.2012	HRVS	Verkehr
45,6	48,11239	30.10.2012	HRVS	Verkehr
50	49,727009	15.11.2012	HRVS	Verkehr
18,6	18,010383	02.01.2012	ENCC	orstädt. Hintergrund
17,7	20,244105	01.02.2012	ENCC	orstädt. Hintergrund
16,9	17,679093	01.03.2012	ENCC	orstädt. Hintergrund
14,3	15,928583	02.04.2012	ENCC	orstädt. Hintergrund
12,5	10,969878	03.05.2012	ENCC	orstädt. Hintergrund
10,7	10,878014	01.06.2012	ENCC	orstädt. Hintergrund
11,8	10,219171	03.07.2012	ENCC	orstädt. Hintergrund
12,7	11,9	03.08.2012	ENCC	orstädt. Hintergrund
16,9	15,5	04.09.2012	ENCC	orstädt. Hintergrund
19,8	18,5	02.10.2012	ENCC	orstädt. Hintergrund
23,4	23,9	02.11.2012	ENCC	orstädt. Hintergrund
23,5	19,9	04.12.2012	ENCC	orstädt. Hintergrund